

File 351:Derwent WPI 1963-2004/UD,UM &UP=200478

(c) 2004 Thomson Derwent

\*File 351: For more current information, include File 331 in your search.

Enter HELP NEWS 331 for details.

Set	Items	Description
-----	-------	-------------

---	-----	-----
-----	-------	-------

? S PN=SU 1177297

S1	1	AN,PN=SU 1177297
----	---	------------------

? T 1/3,AB/1

1/3,AB/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

004577505

WPI Acc No: 1986-080849/\*198612\*

XRAM Acc No: C86-034689

Prepn. of aminoethyl-aziridine - by sulpho-esterification of  
beta-aminoethyl ethanolamine and subsequent treatment with aq. alkali  
soln.

Patent Assignee: AS BASH BR CHEM INS (ABAS-R); TOPCHIEV PETROCHEM SYNTH  
(TOPE )

Inventor: BOKSHA L F; GEMBITSKII P A; TOLSTIKOV G A

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
SU 1177297	A	19850907	SU 3558086	A	19830228	198612 B

Priority Applications (No Type Date): SU 3558086 A 19830228

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
SU 1177297	A		5		

Abstract (Basic): SU 1177297 A

1-(2-aminoethyl)aziridine of formula (I) is prepd. by  
sulpho-esterifying beta-aminoethyl-ethanol-amine (II) and treatment of  
obtd. sulphoester with aq. alkali soln. Sulphoesterification is  
conducted at molar ratio of (II) and H2SO4 of 1:(2-2.5) and and prod.  
is added at 0-10 deg.C to 50-55% aq. soln. of Salt of beta-aminoethyl-  
ethanolamine is then subjected to cyclisation with 50-55% aq. soln. of  
NaOH, at 140-160 deg. C, at rate equal to rate of distn. of prod. (I).

Tests show that yield of (I) is increased by using proposed  
method, to 70-80%.

USE/ADVANTAGE - (I) is used as intermediate in synthesis of  
polyethyleneimine. Increased yield, simplified technology and improved  
work safety conditions. Bul.33/7.9.85

Dwg.0/0

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



СОЮЗ СОВЕТСКИХ  
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ  
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1177297** **A**

(51) C 07 D 203/02

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР  
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 3558086/23-04

(22) 28.02.83

(56) 07.09.85. Бюл. № 33

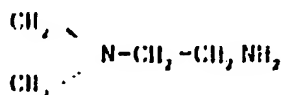
(72) В.А.Генбинский, Р.А.Толстиков,  
Л.Ф.Бокша, Д.С.Жук, У.М.Джемилев,  
С.С.Шаванов, Е.В.Шурунов и В.П.Крино-  
ногов

(71) Институт химии Башкирского  
филиала АН СССР и Институт нефтех-  
мического синтеза им. А.В.Топчиева

(53) 547.74.07(088.8)

(56) Jones G.D., Langsjoen A.,  
Neumann M., Neumann M., Neumann C,  
Lomlefer J. The polymerization of  
ethylenimine. J. Org. Chem., 1944,  
v. 9, № 2, p. 125-147.

(54)(57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 1-(2-АМИ-  
НОЭТИЛ)АМИНОЭТАНА формулы

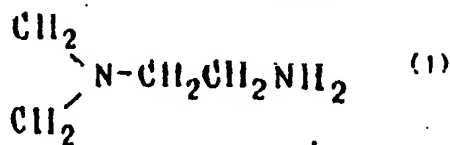


сульфотерификацией  $\beta$ -аминоэтилэ-  
таноламина с последующей обработкой  
полученного сульфоксида  $\beta$ -амино-  
этилэтанолamina подщелачиванием  
щелочью, отличающийся тем, что, с целью  
повышения выхода целевого продукта,  
упрощения технологии и повышения  
безопасности процесса, сульфотерификацию  
ведут при молярном соотношении  $\beta$ -амино-  
этилэтанолamina и серной кислоты равном  
1:(2-2,5) с последующим прибавлени-  
ем при 0-10°C полученного сульфокси-  
да к 50-55%-ному водному едкому  
калии и циклизацией карбеной соли  
 $\beta$ -аминоэтилэтанолamina 50-55%-ным  
водным едким натром при 140-160°C  
со скоростью, равной скорости отгон-  
ки целевого продукта.

09 **SU** (11) **1177297** **A**

BEST AVAILABLE COPY

Изобретение относится к способам получения 1-(2-аминотил)азиридина (димера этиленовина) формула



который является промежуточным продуктом для синтеза полиэтиленовина.

Цель изобретения - повышение выхода 1-(2-аминотил)азиридина, упрощение технологии его получения и повышение безопасности процесса.

Пример 1. В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 5000 мл, снабженную термометром и капельной воронкой, помещают 1000 г (9,6 моль) β-аминотилэтановина (АЭЭА), охлаждают до 0°C и при этой температуре в течение 6 ч прикапывают 2483 г 65%-ной серной кислоты (946 г (9,6 моль) или 526 мл концентрированной серной кислоты и 500 мл воды). После полного прибавления серной кислоты реакционную смесь нагревают постепенно до 150-170°C, одновременно отгоняя воду и вакууме подоструйного насоса, а в конце отгонки подтягивают масляным насосом 1 ч и получают 1525 г (86,4%) сульфозфира, который затвердевает и не выпадает из колбы. Соотношение  $\text{H}_2\text{SO}_4$  : АЭЭА = 1:1.

Полученный сульфозфир АЭЭА порциями по 360 г (2 моль) растворяют при охлаждении в 360 мл 50%-ного раствора едкого кали, выпавшую соль сульфата и гидросульфата калия центрифугируют, а маточный раствор калиевой соли сульфозфира АЭЭА берут для циклизации.

В трехгорлую колбу емкостью 1000 мл, снабженную термометром, газопроводящей трубкой и капельной воронкой, загружают 1000 г 50%-ного раствора едкого натра, нагревают до 140-150°C и при этой температуре пропускают водяной пар и одновременно прикапывают 500 мл маточного раствора калиевой соли, скорость отгонки дистилята регулируется скоростью прикапывания маточного раствора калиевой соли сульфозфира. Температура отгонки дистилята 100-120°C. Таким образом, обрабатывают весь сульфозфир и получают 2,5 л дистилята.

Полученный дистилят насыщают твердым едким натром, но верхнего

слоя так и не получают. Продукт состоит из кубе, верхний слой которого с водяным паром не гонится. Этот верхний слой отделяют, сушат бензолом и анализируют. Получают 750 г густого полимерного продукта.

Пример 2. В четырехгорлую колбу емкостью 5000 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и термометром, загружают 1155 г (11,1 моль) АЭЭА, охлаждают до 0°C и при этой температуре в течение 6-8 ч прикапывают 2483 г 65%-ного раствора серной кислоты (1633 г (16,65 моль) или 882 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 850 мл воды). Затем из реакционной массы отгоняют воду и вакууме масляного насоса и температуре бани 160-170°C, остаток - густую горячую массу сульфозфира АЭЭА, выпаривают на противень и получают 2000 г (почти количественный выход), который затвердевает. Соотношение  $\text{H}_2\text{SO}_4$  : АЭЭА = 1,5:1.

460 г сульфозфира АЭЭА порциями при перемешивании и охлаждении добавляют к 500 г 50%-ного раствора KOH, выпавший  $\text{K}_2\text{SO}_4$  отделяют на центрифуге, маточный раствор калиевой соли сульфозфира АЭЭА используют для циклизации. Таким образом, переводят весь сульфозфир и получают 2000 мл маточного раствора калиевой соли сульфозфира.

В трехгорлую колбу емкостью 2000 мл, снабженную газопроводящей трубкой, термометром, капельной воронкой и нисходящим холодильником, загружают 50%-ный раствор NaOH (1500 г NaOH и 1500 мл воды), нагревают баню до 140-150°C и при этой температуре пропускают водяной пар, одновременно ведут прикапывание маточного раствора калиевой соли сульфозфира АЭЭА с такой скоростью, с какой идет отгонка дистилята. Получают 2000 мл дистилята с температурой отгонки 100-120°C при температуре бани 155-160°C.

Полученный дистилят насыщают при охлаждении твердым едким натром, выпавший водный слой отделяют от аминного верхнего слоя, аминный слой сушат твердым едким натром, охлаждают до -10°C, отфильтровывают выпавший гидрат пиперазина, остаток перегоняют и получают 96 г (10% в

В реакторную смесь добавляют порции 400 г (4,02 моль) серной кислоты, стандартно обработанной хлоридом натрия, высушенной, выстиранной пероксидом и термостерильной, загружают 230 г (11,92 моль) перетищенного аммиака стандартным и при охлаждении излом приоткрывают и течение 4 ч 1 кг 40%-ного водного раствора серной кислоты (3,06 моль). После полного приоткрытия раствора серной кислоты из реакционной смеси отгоняют воду и вакууме подоструйного насоса, остаток воды подтягивают и вакууме всасывающего насоса при температуре бани 170-180°C. Горючий сульфид (460 г) высыпают на противень из нержавеющей стали, охлаждают, раскалывают на куски и хранят до использования в запарафированных банках. Соотношение  $H_2SO_4 : AUA = 1,6:1$ .

460 г сульфофлора АУА добавляют порциями при перемешивании и охлаждении к 1 : 50%-ного раствора KOH. Внутренний раствор центрифугируют от осадка сульфата калия, маточный раствор используют для циклизации.

В трехгоршую колбу емкостью 2000 мл, снабженную газоподводящей трубкой, капельной воронкой, термометром, погруженным в жидкость, помещают 1 л 50%-ного раствора NaOH, нагревают до 150°C и затем пропускают пар и прикапывают раствор каменной соли сульфидфлора. Скорость прикапывания устанавливают равной скорости отгонки так, чтобы масса раствора в колбе сохранялась постоянный. При этом получают 580 мл дистиллята с температурой отгонки 110-120°C.

К охлажденному дистилляту при охлаждении излом и водой и перемешивании добавляют твердую щелочь до насыщения, отделяют осевший аммиачный слой, сушат твердой щелочью, охлаждают до 4°C, маточный минерализованный фильтровывают (25 г или 22%), к фильтру добавляют снова твердую щелочь, охлаждают. Если осадок при охлаждении до (-4) - (-10)°C больше не выпадает, то фильтрат переносят в перегонную колбу и в вакууме всасывающего насоса перегоняют, получают 38,0 г (23,02%) димера этиленмина с

5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55

В реакторную смесь добавляют порции 400 г (4,02 моль) серной кислоты, стандартно обработанной хлоридом натрия, высушенной, выстиранной пероксидом и термостерильной, загружают 230 г (11,92 моль) перетищенного аммиака стандартным и при охлаждении излом приоткрывают и течение 4 ч 1 кг 40%-ного водного раствора серной кислоты (3,06 моль). После полного приоткрытия раствора серной кислоты из реакционной смеси отгоняют воду и вакууме подоструйного насоса, остаток воды подтягивают и вакууме всасывающего насоса при температуре бани 170-180°C. Горючий сульфид (460 г) высыпают на противень из нержавеющей стали, охлаждают, раскалывают на куски и хранят до использования в запарафированных банках. Соотношение  $H_2SO_4 : AUA = 1,6:1$ .

В реакторную смесь добавляют порции 400 г (4,02 моль) серной кислоты, стандартно обработанной хлоридом натрия, высушенной, выстиранной пероксидом и термостерильной, загружают 230 г (11,92 моль) перетищенного аммиака стандартным и при охлаждении излом приоткрывают и течение 4 ч 1 кг 40%-ного водного раствора серной кислоты (3,06 моль). После полного приоткрытия раствора серной кислоты из реакционной смеси отгоняют воду и вакууме подоструйного насоса, остаток воды подтягивают и вакууме всасывающего насоса при температуре бани 170-180°C. Горючий сульфид (460 г) высыпают на противень из нержавеющей стали, охлаждают, раскалывают на куски и хранят до использования в запарафированных банках. Соотношение  $H_2SO_4 : AUA = 1,6:1$ .

В реакторную смесь добавляют порции 400 г (4,02 моль) серной кислоты, стандартно обработанной хлоридом натрия, высушенной, выстиранной пероксидом и термостерильной, загружают 230 г (11,92 моль) перетищенного аммиака стандартным и при охлаждении излом приоткрывают и течение 4 ч 1 кг 40%-ного водного раствора серной кислоты (3,06 моль). После полного приоткрытия раствора серной кислоты из реакционной смеси отгоняют воду и вакууме подоструйного насоса, остаток воды подтягивают и вакууме всасывающего насоса при температуре бани 170-180°C. Горючий сульфид (460 г) высыпают на противень из нержавеющей стали, охлаждают, раскалывают на куски и хранят до использования в запарафированных банках. Соотношение  $H_2SO_4 : AUA = 1,6:1$ .

В реакторную смесь добавляют порции 400 г (4,02 моль) серной кислоты, стандартно обработанной хлоридом натрия, высушенной, выстиранной пероксидом и термостерильной, загружают 230 г (11,92 моль) перетищенного аммиака стандартным и при охлаждении излом приоткрывают и течение 4 ч 1 кг 40%-ного водного раствора серной кислоты (3,06 моль). После полного приоткрытия раствора серной кислоты из реакционной смеси отгоняют воду и вакууме подоструйного насоса, остаток воды подтягивают и вакууме всасывающего насоса при температуре бани 170-180°C. Горючий сульфид (460 г) высыпают на противень из нержавеющей стали, охлаждают, раскалывают на куски и хранят до использования в запарафированных банках. Соотношение  $H_2SO_4 : AUA = 1,6:1$ .

В реакторную смесь добавляют порции 400 г (4,02 моль) серной кислоты, стандартно обработанной хлоридом натрия, высушенной, выстиранной пероксидом и термостерильной, загружают 230 г (11,92 моль) перетищенного аммиака стандартным и при охлаждении излом приоткрывают и течение 4 ч 1 кг 40%-ного водного раствора серной кислоты (3,06 моль). После полного приоткрытия раствора серной кислоты из реакционной смеси отгоняют воду и вакууме подоструйного насоса, остаток воды подтягивают и вакууме всасывающего насоса при температуре бани 170-180°C. Горючий сульфид (460 г) высыпают на противень из нержавеющей стали, охлаждают, раскалывают на куски и хранят до использования в запарафированных банках. Соотношение  $H_2SO_4 : AUA = 1,6:1$ .

В реакторную смесь добавляют порции 400 г (4,02 моль) серной кислоты, стандартно обработанной хлоридом натрия, высушенной, выстиранной пероксидом и термостерильной, загружают 230 г (11,92 моль) перетищенного аммиака стандартным и при охлаждении излом приоткрывают и течение 4 ч 1 кг 40%-ного водного раствора серной кислоты (3,06 моль). После полного приоткрытия раствора серной кислоты из реакционной смеси отгоняют воду и вакууме подоструйного насоса, остаток воды подтягивают и вакууме всасывающего насоса при температуре бани 170-180°C. Горючий сульфид (460 г) высыпают на противень из нержавеющей стали, охлаждают, раскалывают на куски и хранят до использования в запарафированных банках. Соотношение  $H_2SO_4 : AUA = 1,6:1$ .

определенной температуры и скорости перемешивания. Соотношение  $H_2SO_4$  : АУА = 2,5:1.

Полученный сульфат АУА разделяют на восемь частей, растворяют каждую часть при охлаждении в 500 мл 50%-ного раствора KOH, мыльную соль отделяют центрифугированием, маточные растворы каменной соли суль- 10 фата АУА соединяют и получают 3 л, который далее используют для циклизации.

В трехгорную колбу емкостью 3 л, снабженную газоподводящей трубкой, термометром, капельной воронкой, и исходящим холодильником, загружают 3 кг 50%-ного раствора NaOH (1500 г NaOH + 1500 мл воды), нагревают до 140–150°C, при этой тем- 15 пературе пропускают водяной пар и одновременно прикапывают 1 л маточного раствора каменной соли сульфата АУА и отбирают 1 л дистиллята с т. кип. 115–122°C.

Аналогичную загрузку NaOH повто- 20 ряют три раза. Из всего (3 л) маточного раствора каменной соли сульфата после циклизации NaOH получают 3 л дистиллята (с каждой порции по 1 л) димера этиленмина с кон- 25 центрацией 15%. Выход на подный раствор составляет 43,5%. Полученный дистиллят насыщают твердой NaOH при охлаждении, отделяют осевший 30 аммиачный слой, сушат твердой NaOH, охлаждают до -4°C, отделяют мыльный гидрат минералов (260 г), маточ- ник перегоняют и получают 300 г (30%) димера этиленмина с т. кип. 48–50°C/40 мм рт. ст.,  $n_D^{20}$  = 1,4560.

Пр и м е р 6. В четырехгорную колбу емкостью 5000 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником, 40 капельной воронкой и термометром, загружают 1000 г (9,6 моль) АУА и при охлаждении (ацетон – уголекислота) до (-10) – (-20)°C прикапывают и течение 6 ч, 3618 г 65%-ного рас- 50 твора серной кислоты [2352 г (24 моль) конц.  $H_2SO_4$  или 1278 мл + 1266 мл воды]. После полного прибавления серной кислоты из реакционной смеси отгоняют воду и вакуумом подоструй- ного насоса при температуре бани 170°C, остатки воды и  $H_2SO_4$  отгоняют и вакуумом пылевого насоса при тем- 55 пературе бани 200°C. Остаток – гус-

темь из сульфата АУА, выреша- 6 ют тарелки на вакуумном противне.

(3 кг), который при стоянии затвер- 5 декает. Полученный сульфат делит на восемь частей (каждая часть 360 г). Соотношение  $H_2SO_4$  : АУА = 2,5:1. 360 г (2 моль) сульфата АУА при- 10 бавляют при охлаждении и перемешива- нии к 360 г 50%-ного раствора KOH [180 г (3,2 моль) KOH + 180 мл воды]. Маточный раствор каменной соли сульфо- 15 фата АУА центрифугируют от осадка сульфата калий, маточный раствор ка- менной соли сульфата АУА исполь- зуют для циклизации.

Получают из всего сульфата 2 л 20 маточного раствора каменной соли сульфата АУА темного цвета.

В трехгорную колбу емкостью 2000 мл, снабженную газоподводящей 25 трубкой, капельной воронкой, термо- метром и исходящим холодильником, помещают 50%-ный раствор NaOH [1500 г NaOH (37,5 моль) + 1500 мл 30 воды], нагревают до 150–160°C и при этой температуре прикапывают 500 – 600 мл маточного раствора каменной 35 соли сульфата, полученного из двух порций, и одновременно пропус- кают водяной пар. Скорость прикапыва- ния устанавливают равной скорости 40 отгонки так, чтобы масса раствора в колбе сохранялась постоянной. При 35 этой собирают 1000–1500 мл дистилля- та при температуре отгонки 108–118°C. Всего из четырех двойных порций соби- 40 рают 4000 мл дистиллята димера эти- ленимина с концентрацией 15–22% (в 40 подном растворе содержится около 600 г димера этиленмина или 70%-ный 40 выход на подный раствор).

В термостойкую 3-литровую плоско- 45 донную колбу помещают 1000–1500 мл, полученного дистиллята и при охлаж- дении льдом и водой приближают пор- циюми твердый едкий натр до насыще- ния. Выпавший верхний аммиачный слой от- 50 деляют, получают 170–190 г (с 45 четырех порций получают 700–800 г). Водный щелочной раствор используют для следующей циклизации сульфата. Объединенный аммиачный слой под- 55 сушивают твердой щелочью и ставят в холодильник на ночь. На следующий день мыльный гидрат минералов и воду отделяют, получают 100–150 г 55 гидроксида минералов и 100 г воды.

Верхний азиминный слой очень подсуши-  
вает твердой щеточкой и ставит в хо-  
лодильник (два-три раза повторяет  
эту операцию), сухой азиминный слой  
перемешивают в вакууме масляного насо-  
са при 60-70°C/80-90 мм рт.ст. и  
получают 330 г (40% в расчете на  
АУДА).

П р и м е р 7. В четырехгорную  
колбу емкостью 5000 мл, снабженную  
мешалкой, обратным холодильником,  
капельной воронкой и термометром,  
загружают 1000 г (9,6 моль) АУДА и  
при охлаждении (ацетон - углекисло-  
та) при -10°C прикапывают в течение  
6 ч 3618 г 65%-ной серной кислоты.  
После полного прибавления серной  
кислоты из реакционной смеси отгоня-  
ют воду и вакуумно водоструйного на-  
соса при температуре бани 170-180°C,  
остатки воды подтягивают масляным  
насосом при температуре бани 180-  
200°C. Остаток - густую массу суль-  
фофира АУДА, выгружают на противень  
(3 кг), делят на восемь частей  
(каждая часть 360 г). Соотношение  
 $H_2SO_4$  : АУДА = 2,5:1.

360 г (2 моль) сульфопофира АУДА  
прибавляют при охлаждении и переме-

шивают к 460 г 50% раствора  
KOH [180 г (1,2 моль) KOH + 180 мл  
 $H_2O$ ]. Мутный раствор каменной соли  
сульфофира АУДА центрифугируют от  
осадка сульфата калия, осадок прома-  
ывают 2х100 мл воды, маточный раствор  
каменной соли сульфопофира АУДА и  
промытые воды соединяют и испаряют  
до кристаллизации.

Получают из всего сульфопофира  
I и маточного раствора каменной со-  
ли сульфопофира АУДА темного цвета.

В трехгорную колбу емкостью 3 л,  
снабженную капельной воронкой, термо-  
метром, газоподводящей трубкой и  
нисходящим холодильником, загружают  
1 кг 50%-ного раствора NaOH, нагре-  
вают до 150-160°C и при этой темпе-  
ратуре пропускают водяной пар, одно-  
временно прикапывают 500-600 мл ма-  
точного раствора каменной соли суль-  
фофира АУДА. При этом собирают  
1000 мл дистиллята при температуре  
отгонки 108-122°C. Всего собирают  
6000 мл дистиллята димера этиленмина-  
ла с концентрацией 14%. В этом поди-  
ном растворе содержится 770 г или  
80% выхода димера этиленминала.

Составитель В.Терешин

Редактор Н.Яцони

Техред С.Мигунова

Корректор О.Тигор

Заказ 5462/22

Тираж 184

Подписное

ВНИИИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113015, Москва, Ж-15, Раушская наб., д. 4/5

Финанс ИИИ "Известия", г. Ужгород, ул. Просвещения, 4

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

BEST AVAILABLE COPY